

Pengolahan Limbah Cair Warna Tekstil yang Bersifat *Non-biodegradable* dalam *Multi-lamp Bubble Column Photoreactor*

Tedi Hudaya, Hendy Kartawijaya, dan Yulia

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Katolik Parahyangan
Jalan Ciumbuleuit 94, Bandung 40141

Telp/Fax: (022) – 2032 700; email: t.hudaya@home.unpar.ac.id

Abstract

Textile dyeing industries, especially in West Java region, are usually located in a dense populated area. The waste water effluents, if not properly treated, will cause serious pollution problems to the surrounding water streams. The waste water mostly contains synthetic dyes, such as Procion Navy H-exl (PNH), Procion Crimson H-exl (PCH), Dianic Yellow Ace (DYA), which are non-biodegradable. Such waste water is characterized by a very low BOD₅/COD ratio (< 0,01). One of destructive techniques to treat non-biodegradable waste water is Advanced Oxidation Processes (AOP), which utilize the combination of UV irradiation with TiO₂ photocatalyst and/or an oxidator (H₂O₂ or O₃). This initial study investigated the use of UV/H₂O₂ technique for treating non-biodegradable textile dye waste water in a pilot scale (50 L) multi-lamp bubble column photoreactor. The final aim of the treatment was to increase the waste water BOD₅/COD ratio until the biodegradability limit was reached (> 0,1), so that a cheaper conventional biological treatment might be subsequently applied. Two major operating conditions under investigation, the initial H₂O₂ concentration and pH were varied between 0.5 – 2 % w/w, and 3 – 10, respectively. The effect of both variables to the color content of the treated waste water was examined. This study used a synthetic waste water containing DYA, with similar color content with real waste water from a textile dyeing factory in Majalaya, Bandung (PT Himalaya). Within the experimental condition range, 55 – 96% color content were successfully removed within 6 hours illumination period using 3 low pressure Hg UV lamps (75 Watt each). The aeration flow rate in the photoreactor was 4 L/min, and the best result was achieved at initial H₂O₂ concentration of 0.5 % w/w and pH 3. Additional test with real industrial waste water using those best conditions resulted in BOD₅/COD ratio increase from 0.009 to 0.1 within 12.5 hours.

Keywords : *non-biodegradable, dyes, UV/H₂O₂, bubble-column, photoreactor*

Pendahuluan

Air merupakan sumber daya alam yang esensial bagi manusia. Oleh karena itu, ketersediaan air bersih sebagai salah satu penunjang kehidupan amatlah penting. Kegiatan industri tidak dapat dihindarkan menghasilkan berbagai macam limbah yang mencemari air permukaan sebagai sumber utama air bersih. Tanpa pengolahan limbah yang benar dan tepat, sumber air akan tercemar dan dapat membahayakan kesehatan manusia dalam jangka pendek dan panjang.

Pengolahan limbah dapat dibagi menjadi pengolahan primer, pengolahan sekunder, dan pengolahan tersier (Woodard, 2001). Pengolahan primer (pengolahan secara fisika) biasanya dilakukan dengan penyaringan, sedangkan pada pengolahan sekunder (pengolahan secara biologi), limbah diuraikan dengan bantuan mikroorganisme. Limbah yang bersifat tidak dapat diuraikan secara biologi (*non-biodegradable*), diolah dengan pengolahan

tersier. Beberapa contoh limbah *non-biodegradable* adalah limbah pewarna tekstil, pestisida, herbisida, organik klor, dan sebagainya (Tang, 2004).

Salah satu industri utama di daerah Jawa Barat adalah industri tekstil, dan di antaranya merupakan industri pencelupan. Limbah pewarna tekstil mengandung komponen-komponen yang tidak dapat diuraikan oleh mikroorganisme (Kuo & Ho, 2001; Sun dkk, 2002). Sekitar 1 – 15% zat pewarna hilang dalam proses dan terikut dalam air limbah (Daneshvar dkk., 2008). Umumnya pengolahan fisika-kimia seperti koagulasi, adsorpsi dengan C aktif, dan ultrafiltrasi dapat menghilangkan zat warna tekstil dengan efektif (Schränk dkk., 2007). Akan tetapi, proses-proses tersebut bersifat non destruktif, karena hanya memindahkan zat warna dari limbah cair ke media padat yang memerlukan penanganan lebih lanjut (Aleboyeh dkk., 2003).

Menurut Zinkus dkk. (1998) pengolahan limbah tersier dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya dengan metode *incineration*, *air stripping*, *activated carbon adsorption*, dan *ozone treatment*. Metoda *incineration* merupakan metoda yang mahal dalam penggunaannya; metoda *ozone treatment* hanya menguraikan secara parsial/tidak sempurna; sedangkan metoda *activated carbon adsorption* dan *air stripping* hanya memindahkan senyawa-senyawa pencemar ke media atau fasa lain. Metoda lain yaitu *Advanced oxidation process (AOP)*, menurut Malato dkk. (2003) memiliki kelebihan yaitu dapat mendegradasi/menguraikan senyawa-senyawa berbahaya dalam limbah melalui proses oksidasi (*oxidative degradation*).

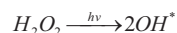
Penelitian ini merupakan kajian awal penggunaan teknik foto-oksidasi UV/H₂O₂ untuk mengolah limbah warna tekstil dalam sebuah fotoreaktor skala pilot (50 L) secara batch. Kondisi operasi yang paling berpengaruh, yaitu konsentrasi H₂O₂ awal dan pH limbah, divariasikan dalam rentang 0.5 – 2 % w/w dan 3 – 10. Efek dari kedua variabel terhadap efektivitas penghilangan kandungan zat warna dalam limbah dipelajari. Kajian ini menggunakan zat warna sintetik DYA, dengan konsentrasi/kandungan zat warna yang dibuat mirip dengan limbah sebuah pabrik pencelupan di Majalaya, Bandung (PT Himalaya). Sebagai tambahan, limbah nyata dari pabrik tersebut dicoba diolah dalam fotoreaktor menggunakan kondisi terbaik dari percobaan sebelumnya, dengan target akhir mengubah sifat limbah *non-biodegradable* menjadi *biodegradable* yang dicirikan dengan rasio BOD₅/COD > 0,1 (European Chemical Industry Council, 1998), dengan demikian limbah tersebut dapat diolah lebih lanjut dengan pengolahan biologis konvensional yang lebih murah.

Landasan Teori

Advanced oxidation process (AOP) merupakan sistem yang didasarkan pada sifat oksidatif yang sangat kuat dari radikal hidroksil (OH^{*}). Radikal ini dapat terbentuk dari kombinasi antara radiasi UV dan salah satu diantara komponen berikut: ozon (O₃), hidrogen peroksida (H₂O₂), dan titanium dioksida (TiO₂). Selain itu, radikal ini juga dapat dihasilkan dari kombinasi antara hidrogen peroksida dengan ion ferro (Fe²⁺) yang biasa disebut sebagai *Fenton reagent* (Legrini dkk., 1993; Ray, 1998; dan Heredia dkk., 2001).

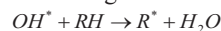
Menurut Hager (1990), radikal OH^{*} merupakan oksidator kedua terkuat setelah *Fluorin* (F₂), sehingga dapat menguraikan hampir semua senyawa organik. Dengan demikian, proses ini bersifat non-selektif (universal) bila ditinjau dari struktur molekul limbah yang akan diuraikan.

Mekanisme reaksi yang terjadi pada sistem UV/H₂O₂ adalah pemecahan molekul H₂O₂ ketika terpapar sinar UV menjadi 2 molekul radikal OH^{*} (fotolisis):



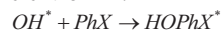
Reaksi antara molekul-molekul organik dengan radikal OH^{*} yang terjadi dapat dibagi menjadi 3 jenis (Legrini dkk., 1993):

a. Abstraksi hidrogen:

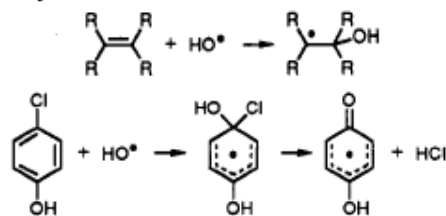


Abstraksi hidrogen merupakan reaksi pembentukan radikal organik (R^{*}) dari reaksi antara OH^{*} dan senyawa organik (RH).

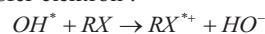
b. Adisi elektrofilik:



Adisi elektrofilik merupakan reaksi pembentukan radikal organik (HOPhX^{*}) dari reaksi antara OH^{*} dan senyawa organik-π (PhX). Reaksi yang terjadi ditunjukkan oleh:



c. Transfer elektron :



Pada transfer elektron terjadi proses reduksi dari OH^{*} menjadi OH⁻ dengan bantuan substrat organik.

Dalam industri tekstil, *AOP* dapat dipakai untuk menghilangkan zat warna dalam limbah cair tekstil. Beberapa zat warna tekstil komersial yang umum digunakan adalah Procion Navy H-exl, Procion Crimson H-exl, dan juga Procion Yellow H-exl, (Riga dkk., 2007). Pada umumnya, beberapa parameter yang biasa berpengaruh terhadap hasil pengolahan limbah diantaranya: pH, konsentrasi zat warna, kandungan H₂O₂, Fe²⁺, dan konsentrasi TiO₂ (Xu, 2001; Alaton dkk., 2002; Muruganandham & Swaminathan, 2006, Daneshvar dkk., 2008).

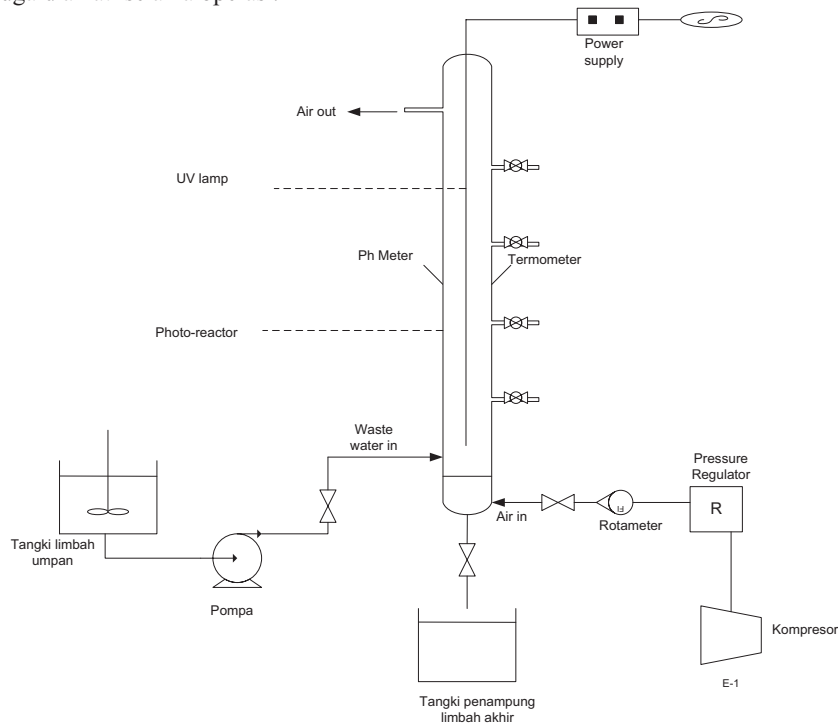
Metodologi

Larutan limbah sintetik mengandung zat warna *Dianic Yellow Ace* (DYA), dengan konsentrasi 140 mg/L. Jumlah air limbah yang diolah ke dalam fotoreaktor adalah sebanyak 50 L. Sebagai oksidator ditambahkan larutan H₂O₂ 50%-b sejumlah tertentu sesuai dengan konsentrasi awal yang diinginkan. Untuk memvariasikan pH awal limbah, digunakan larutan NaOH 2 M atau HNO₃ 2 M.

Fotoreaktor yang digunakan pada penelitian merupakan *bubble column photoreactor* dengan 3 buah lampu *low pressure Hg UV*, masing-masing 75 Watt. Diagram skematik fotoreaktor dapat dilihat pada Gambar 1. Reaktor dilengkapi dengan pH meter, rotameter udara, termometer, tangki umpan, tangki buangan dan motor pengaduk, dan kompresor udara.

50 Liter air limbah dimasukkan ke dalam tangki umpan, kemudian ditambahkan H_2O_2 sesuai dengan konsentrasi yang diinginkan, nyalakan motor pengadukan. pH disesuaikan dengan berbagai variasi (pH 3, 7 dan 10). Umpan kemudian dipompakan ke dalam fotoreaktor, dan setelah lampu UV dinyalakan sejumlah sampel diambil setiap 30 menit selama 6 jam penyinaran. pH, temperatur, dan konduktivitas larutan sampel juga diamati selama operasi.

Analisis kandungan zat warna dalam sampel dilakukan dengan menggunakan LW Scientific UV-vis Spectrophotometer tipe UV-200-RS. Penentuan BOD_5 dan COD dengan metode analisis yang standar (Clesceri dkk., 1998).



Gambar 1 Skema peralatan fotoreaktor UV/ H_2O_2

Hasil dan Pembahasan

Penentuan Laju Alir Udara Minimum

Penentuan laju alir udara minimum bertujuan untuk menentukan laju aerasi minimal sehingga laju penguraian limbah sudah tidak berubah lagi. Untuk menentukan Q_{min} digunakan data $t_{1/2}$ (waktu paruh) dan k_{obs} yang merupakan *first order pseudorate constant* (Shu dkk., 1994). Besar $t_{1/2}$ dan k_{obs} yang diperoleh pada berbagai laju aerasi udara ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Penentuan laju alir aerasi minimum

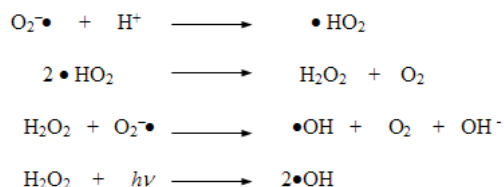
Q udara (L/min)	$t_{1/2}$ (min)	k_{obs}
2	205.02	0.10
3	184.83	0.10
4	188.43	0.12
5	185.20	0.11

Hasil eksperimen yang tersaji dalam Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin besar laju alir udara mengakibatkan laju penguraian semakin besar, yang ditunjukkan oleh $t_{1/2}$ yang semakin kecil, dan juga harga k_{obs} yang menunjukkan sedikit kenaikan. Laju alir udara minimal adalah di sekitar 4 L/min karena di atas laju tersebut, laju penguraian sudah tidak lagi berubah.

Degradasi Kandungan Zat Warna DYA

Konversi degradasi DYA selama 6 jam penyinaran dapat dihitung dengan membandingkan kandungan zat warna pada akhir pengolahan dengan kondisi awalnya. Tabel 2 menunjukkan bahwa pH dan kadar H_2O_2 awal sangat mempengaruhi laju penguraian DYA. O_2 dalam udara dengan sebuah elektron bebas yang dapat dihasilkan dari eksitasi elektron dari struktur molekul organik (akibat terpapar radiasi UV) dapat menghasilkan spesies $O_2^{\bullet-}$ yang selanjutnya dapat menghasilkan lebih banyak radikal OH^{\bullet} , terutama dalam suasana asam, yang mempercepat degradasi DYA.

Pada pH 7 (netral), laju penguraian limbah lebih kecil dari pada kondisi asam/basa yaitu dengan konversi DYA antara 54-67 %. Kondisi asam yang ditunjukkan pH awal limbah sebesar 3, lebih baik dari kondisi basa, konversi degradasi zat warna DYA hampir 100% (84 – 96%). Kondisi asam diduga dapat memicu terbentuknya lebih banyak radikal OH^* lewat pembentukan H_2O_2 hasil reaksi $\text{O}_2^{\cdot-}$ dengan ion Hidrogen (Hoffmann dkk., 1995). Spesies $\text{O}_2^{\cdot-}$ merupakan hasil reaksi antara O_2 dengan sebuah elektron bebas (hasil eksitasi elektron dari molekul organik akibat radiasi UV). Reaksi pembentukan radikal OH^* tersebut mengikuti mekanisme sebagai berikut:



Hasil percobaan pada Tabel 2 menunjukkan bahwa semakin besar kadar H_2O_2 awal, maka laju penguraian akan semakin kecil. Kehadiran H_2O_2 semestinya dapat mempercepat laju degradasi karena radikal OH^* dapat dihasilkan dari fotolisis H_2O_2 . Akan tetapi, Shu & Chang (2005) mengamati adanya kadar H_2O_2 optimum, di mana setelah melewati batas tersebut, penambahan lebih jauh tidak memberikan keuntungan lebih lanjut disebabkan adanya konsentrasi kesetimbangan dari radikal OH^* yang diperoleh dari fotolisis H_2O_2 . Dalam rentang penelitian ini, tidak diamati kenaikan laju degradasi dengan bertambahnya konsentrasi H_2O_2 . Dengan demikian, konsentrasi optimum untuk degradasi DYA berada di bawah level 0,5%. Penurunan kecepatan degradasi disebabkan pada konsentrasi yang tinggi H_2O_2 dapat berkompetisi dengan zat warna untuk bereaksi dengan radikal OH^* (Legrini, dkk., 1993).

Dalam rentang percobaan tersebut, kondisi yang terbaik, yang memberikan konversi degradasi DYA terbesar, adalah pH asam (3) dan konsentrasi awal H_2O_2 sebesar 0,5 %.

Tabel 2. Persen konversi DYA selama 6 jam penyinaran

	H_2O_2 0,5%	H_2O_2 1%	H_2O_2 2%
pH 10	89	85	82
pH 7	67	63	55
pH 3	96	94	84

Setelah 6 jam penyinaran, pada konversi DYA di sekitar 90%, larutan akhir hasil pengolahan telah

menjadi bening, seperti yang diilustrasikan dalam Gambar 2 di bawah ini.



Gambar 2 Perbandingan warna larutan limbah awal dan akhir limbah yang telah bening

Limbah zat warna nyata dari pabrik pencelupan memiliki pH di sekitar 8. Dengan demikian, perlu penyesuaian pH sebelum diolah dalam fotoreaktor. pH limbah selama penyinaran diamati semakin menurun karena selama proses degradasi, dihasilkan asam-asam organik rantai pendek, seperti asam asetat dan format. Selain pH, kadar H_2O_2 juga mempengaruhi hasil limbah setelah pengolahan, oleh karena itu perlu diketahui kadar H_2O_2 yang optimum. Penggunaan H_2O_2 yang berlebihan justru dapat menyebabkan terhambatnya laju degradasi polutan-polutan yang terdapat dalam limbah, sedangkan bila kadar H_2O_2 yang ditambahkan kurang, maka pengolahan menjadi tidak efektif, sehingga memerlukan waktu pengolahan yang lebih lama.

Percobaan dengan Limbah Tekstil Industri

Percobaan tambahan dilakukan dengan menggunakan limbah tekstil nyata dari pabrik pencelupan. Akan tetapi, yang menjadi fokus kajian pada percobaan ini adalah perubahan derajat *biodegradability* yang ditandai dengan kenaikan rasio BOD/COD. Rasio BOD/COD untuk limbah *non-biodegradable* < 0,01, sedangkan untuk limbah yang bersifat *biodegradable* > 0,1.

Percobaan dilakukan selama 24 jam dengan menggunakan 3 lampu, kadar 0,5% H_2O_2 , dan limbah dibuat asam dengan penambahan HNO_3 sehingga pH limbah menjadi 3. Hasil percobaan dapat dilihat pada Tabel 3.

Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa pH limbah terus turun dan konsisten dengan percobaan-percobaan terdahulu, menunjukkan bahwa sebagian dari hasil penguraian zat warna tekstil menghasilkan asam-asam organik rantai pendek. Karena reaktor tidak dilengkapi dengan alat pengatur suhu, temperatur perlahan meningkat tetapi menuju satu harga yang konstan. Sedangkan konduktivitas larutan meningkat, menunjukkan semakin banyak ion-ion terbentuk dalam reaktor, yang sangat mungkin berasal dari asam-asam organik yang merupakan asam lemah (terionisasi sebagian) seiring dengan bertambahnya waktu penyinaran.

Tabel 3 Hasil percobaan dengan limbah zat warna nyata industri pencelupan tekstil

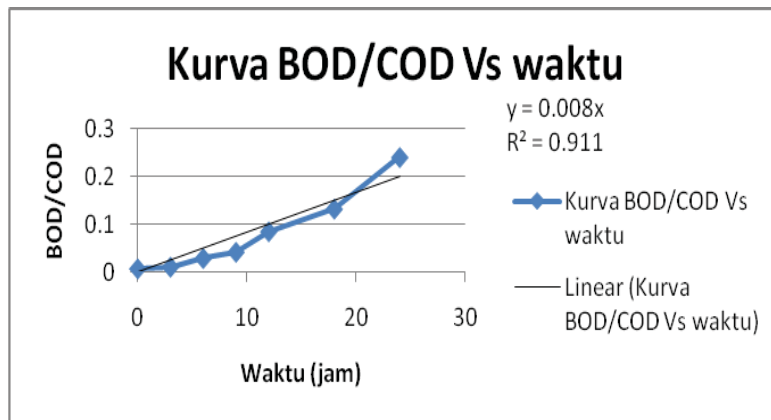
t	pH	T	Konduktivitas (ms/cm)
0	3.01	36	1.39
1	2.84	36.7	1.51
2	2.73	37.6	1.59
3	2.62	39	1.72
4	2.54	40.1	1.82
5	2.42	41.2	1.94
6	2.36	41.3	2.08
7	2.29	41.5	2.16
8	2.27	41.7	2.26
9	2.26	42.7	2.36
10	2.2	43.1	2.45
11	2.15	43.7	2.57
12	2.09	44.2	2.58
13	2.08	44.9	2.63
14	2.08	45	2.63
18	2.1	46.3	2.64
24	2.27	47.8	2.68

Analisis BOD/COD limbah zat warna selama pengolahan sampai 24 jam dapat dilihat di Tabel 4.

Tabel 4 Analisa BOD/COD limbah zat warna nyata industri

t	BOD	COD	BOD/COD
0	14.64	1645.69	0.0089
3	10.89	873.53	0.0125
6	15.54	507.77	0.0306
9	19.46	446.81	0.0436
12	19.28	223.29	0.0864
18	16.25	121.69	0.1336
24	14.64	60.73	0.2411

Dari Tabel 4 dapat dilihat bahwa pengolahan terhadap limbah industri yang pada awalnya mempunyai rasio BOD/COD 0,0089 (bersifat *non-biodegradable*), dapat menaikkan rasio BOD/COD menjadi 0,2411 sehingga sifatnya telah berubah menjadi *biodegradable*. Data tersebut dapat dibuat grafik untuk memperkirakan waktu penyinaran minimum agar limbah melewati batas *biodegradability* (rasio BOD/COD sebesar 0,1). Grafik antara rasio BOD/COD terhadap waktu penyinaran disajikan dalam Gambar 3.



Gambar 3 Kurva BOD/COD vs waktu penyinaran

Dari kurva diatas dapat diketahui bahwa waktu minimum pengolahan agar batas *biodegradability* limbah dapat tercapai adalah selama 12,5 jam.

Kesimpulan

Kondisi optimum untuk pengolahan Dianic Yellow Ace (DYA) adalah dengan pH awal 3 dan konsentrasi awal H_2O_2 sebesar 0,5 %w/w. Metode AOP UV/H_2O_2 dapat digunakan untuk menguraikan zat warna dalam limbah tekstil dengan efektif. Waktu minimum untuk menguraikan limbah nyata dari industri pencelupan yang semula bersifat

nonbiodegradable menjadi degradable adalah 12,5 jam.

Daftar Pustaka

- Alatona, I. A., Balcioglu, I. A., Bahnemann, D. W., 2002, *Water Research*, 36, 1143–1154.
- Aleboyeh, A., Aleboyeh, H. and Moussa, Y., 2003, *Environ. Chem. Lett.*, 1, 161–164.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Eaton, A.D. (Eds.), 1998, *Standard Methods for the Examination*

of Water and Wastewater, 20th Ed., American Public Health Association, Washington.

Daneshvar, N., Behnajady, M.A., Mohammadi, M.K.A, Dorraji, M.S.S., 2008, *Desalination*, 230, 16 – 26.

Hager, D. G., 1990, *Innovat. Hazard. Waste Treat. Technol. Ser.*, 2, 143 – 153.

Heredia, J.B., Torregrosa, J., Dominguez, J.R., Peres. J.A., 2001, *Chemosphere*, 42, 351-359.

Hoffmann, M.R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W., 1995, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chem. Rev., 95, 69-96.

Kuo, W.S. and Ho, P.H., 2001, *Chemosphere*, 45, 77–83.

Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A.M., 1993, *Chem. Rev.*, 93, 671-698.

Malato, S., Blanco, J., Campos, A., Caceres, J., Guillard, C., Herrmann, J.M., and Fernandez-Alba, A.R., 2003, *Applied Catalysis B : Environmental*, 42, 349 - 357.

Muruganandham, M., Swaminathan, M., 2006, *Separation and Purification Technology*, 48, 297–303.

Ray, A.K., 1998, *Catalysis Today*, 44, 357-368.

Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitis, K., Karayannis, V., Papapolymerou, G., 2007, *Desalination*, 211, 72–86.

Schrank, S.G., Santos, J.N.R., Souza, D.S. and Souza, E.E.S., 2007, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 186, 125–129.

Shu, H.Y., Chang, M.C., 2005, *Journal of Hazardous Materials*, B125, 244–251.

Shu, H.Y., Huang, C.R., and Chang, M.C., 1994, *Chemosphere*, 29 (12), 2597-2607.

Sun, Z., Chen, Y., Ke, Q., Yang, Y. and Yang, J., 2002, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 149, 169–174.

Tang, W. Z., 2004, *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes* CRC-Press, Boca Raton-Florida.

Woodard, F., 2001, *Industrial Waste Treatment Handbook*, Butterworth Heinemann, Boston.

Xu, Y., 2001, *Chemosphere*, 43, 1103-1107.

Zinkus, G.A., Byers, W.D., and Doerr, W.W., 1998, *Chem. Eng. Prog.*, 94(5), 19-31.